

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-275380 ✓

(43)Date of publication of application : 30.09.1992

(51)Int.Cl.

G09J 4/02

(21)Application number : 03-315087

(71)Applicant : LORD CORP

(22)Date of filing : 29.11.1991

(72)Inventor : HOLMES-FARLEY S RANDALL
ABBIEY KIRK J

(30)Priority

Priority number : 90 619792 Priority date : 29.11.1990 Priority country : US

(54) ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a one-component acrylic adhesive composition which can be cured at ambient temperatures when brought into contact with a metal surface irrespective of the existence of oxygen and air.

CONSTITUTION: An adhesive composition contains an olefinically unsaturated monomer, an acidic compound, a sulfonyl-containing compound, and a compound containing a transition metal. The composition can also optionally contain additional polymeric materials and is cured rapidly upon contact with a metal surface to form an adhesive bond between metal surfaces. The composition avoids the use of halide-containing compounds which can be undesirable in certain applications.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-275380

(43) 公開日 平成4年(1992)9月30日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B L	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数21(全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平3-315087

(22) 出願日 平成3年(1991)11月29日

(31) 優先権主張番号 07/619792

(32) 優先日 1990年11月29日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000260

ロード・コーポレーション

LORD CORPORATION

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州

27512-8225ケイリー、ビー・オー・ボツ

クス8225、グレッグソン・ドライブ405-407

(72) 発明者 エス・ランドール・ホームズ・フアーレイ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02174、

アーリントン、ジェイソン・ストリート37

(72) 発明者 カーク・ジェイ・アベイ

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州

27603、ラレイ、マリナー・サークル2104

(74) 代理人 弁理士 ウォーレン・ジー・シミオール

(54) 【発明の名称】 アクリル接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 酸素や空気存在に無関係に、金属表面と接触したときに外界温度で硬化する一成分型アクリル接着剤組成物の提供。

【構成】 該接着剤組成物はオレフィン不飽和単量体、酸性化合物、スルホニルを含有する化合物および遷移金属を含有する化合物を含む。該接着剤組成物は、任意にさらに別の高分子材料も含有できて、金属表面との接触時に迅速に硬化して金属表面間に接着層を形成する。該接着剤組成物は、用途によっては望ましくないハロゲン化合物を含有する化合物の使用を回避する。

(2)
(2)

特開平4-275380

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体；

(B) 少なくとも1個の有機または無機酸基をもった酸性化合物；

(C) スルホニル-硫黄化合物、スルホニル-リン化合物およびスルホニル-ケイ素化合物から成る群から選んだ少なくとも1つのスルホニルを含有する化合物；および

(D) 少なくとも1つの還元性遷移金属を含有する少なくとも1つの有機又は無機化合物、から成ることを特徴とする単一パッケージ型の周囲温度硬化性接着剤組成物。

【請求項2】 オレフィン不飽和単量体をメタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルおよびアクリル酸エチルから成る群から選択することを特徴とする請求項1の接着剤組成物。

【請求項3】 オレフィン不飽和単量体がメタクリル酸テトラヒドロフルフリルであることを特徴とする請求項2の接着剤組成物。

【請求項4】 酸性化合物をリン酸のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステル、およびリン酸のアクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステルから成る群から選択することを特徴とする請求項1の接着剤組成物。

【請求項5】 酸性化合物がリン酸のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステルであることを特徴とする請求項4の接着剤組成物。

【請求項6】 スルホニルを含有する化合物は、スルホニル-硫黄化合物であって、S-フェニルベンゼンチオスルホナート、 α -ジフェニルジスルホン、 α -ジメチルジスルホン、S、S'-エチレン-p-トルエンチオスルホナート、および1,2-ジチアン-1,1,2,2-тетロオキシドから成る群から選択することを特徴とする請求項1の接着剤組成物。

【請求項7】 スルホニルを含有する化合物がS-フェニルベンゼンチオスルホナート又は α -ジフェニルジスルホンであることを特徴とする請求項6の接着剤組成物。

【請求項8】 スルホニルを含有する化合物は、スルホニル-リン化合物又はスルホニル-ケイ素化合物であって、フェニルスルホニル・ジエトキシホスフィンオキシド、メチルスルホニル・ジメチルホスフィン、メチルスルホニル・ジエチルホスフィンオキシド、メタンスルホニルトリメチルシラン、ベンゼン-スルホニルトリエトキシシラン、メタンスルホニルトリヒドロキシシラン、およびエタン-スルホニルエトキシジメトキシシランから成る群から選択することを特徴とする請求項1の接着剤組成物。

【請求項9】 スルホニルを含有する化合物がフェニルスルホニル・ジエトキシホスフィンオキシド又はメタン

スルホニル・トリメチルシランであることを特徴とする請求項8の接着剤組成物。

【請求項10】 少なくとも1つの還元性遷移金属を含有する有機又は無機化合物は、サッカリン酸第二銅、酢酸第二銅、マレイン酸第二銅、ヘキサン酸第二銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸第一コバルト、およびナフテン酸コバルトから成る群から選択した有機化合物であることを特徴とする第1の接着剤組成物。

【請求項11】 遷移金属を含有する化合物がサッカリン酸第二銅であることを特徴とする請求項10の接着剤組成物。

【請求項12】 さらに、次の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)および(g)から成る群から選択したさらに別の重合体材料から成ることを特徴とする請求項1の接着剤組成物；

(a) 少なくとも2単位のオレフィン不飽和の存在と遊離イソシアナート基の実質的な不在を特徴とし、少なくとも1つのイソシアナート機能的プレポリマーおよび少なくとも1単位の重合性オレフィン不飽和をもった少なくとも1つのヒドロキシ機能的単量体の少なくとも1つのオレフィン不飽和ウレタン反応生成物；

(b) (1) ブタジエンのホモポリマー；

(2) ブタジエンと、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびそれらの混合体から成る群から選択したブタジエンと共重合性の少なくとも1つの単量体との共重合体；

(3) 前記ブタジエンホモポリマーおよび共重合体からなる群から選択し、該ブタジエンホモポリマーおよび共重合体を変性弾性材料の重量を基準にして少なくとも1つの機能的単量体の5重量%以下の微量による共重合によって変性させた変性弾性重合体材料；および

(4) (1)乃至(3)の混合物、から成る群から選択した少なくとも1つのブタジエンを主成分とした弾性重合体材料；

(c) 本質的に、(1)下記の少なくとも1つの基：



をもった少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体化合物10~98重量%；

(2) 前記(C) (1)の単量体から誘導した少なくとも1つの重合体2~90重量%；

(3) 基(CH₂-CCl=CHCH₂)。(式中のnは整数である)を含有する少なくとも1つの重合体であって；前記(C) (2)か(C) (1)の又は(C)

(3)の存在下の(C) (1)の部分重合生成物として存在し；(C) (1)および(C) (2)の混合体又は(C) (1)、(C) (2)および(C) (3)の混合体が未重合単量体に溶解又は分散された重合体のシロップであって、該シロップにおける(C) (1)から誘導された(C) (2)の量が(C) (1)、(C) (2)

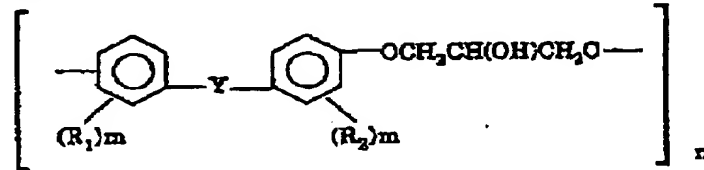
(3)

特開平4-275380

3

および(C) (3)の全重量を基準にして2~90%の範囲内にあることを特徴とする少なくとも1つの重合体0~30重量%、から成る少なくとも1つの単量体中の重合体シロップ；

(d) ポリビニルアルキルエーテル、スチレンアクリロニトリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびそれらの混合物から成る群から選択し、該エーテルのアルキル部分が1~8個の炭素原子を含有することを特徴とする少*



(式中のYはアルキレン、酸素、チオ、スルホニルおよびカルボキシルから成る群から選択し；R₁およびR₂は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アルキレンシクロアルキル、アリールから成る群から選択し；mは0又は1~4の整数であり、nは10~250である)によって表される反復単位から成る少

なくとも1つのフエノキシ樹脂；および

(g) かかる重合体材料の混合物。

【請求項13】 さらに、(a) 少なくとも1つのスチレン単量体、アクリル単量体、置換アクリル単量体、オレフィン不飽和非アクリル単量体、又はそれらの混合体の重合又は共重合から得られ、0.1~1.3の範囲内の固有粘度をもった少なくとも1つの重合体材料；

(b) 5℃以下の二次ガラス転移温度をもった少なくとも1つの弾性材料；および(c) 少なくとも1つの不飽和ジカルボン酸エステルから成る群から選択した成分から成ることを特徴とする請求項12の接着剤組成物。

【請求項14】 (A) 少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体10~90重量%；

(B) 少なくとも1つの有機又は無機酸基をもった酸性化合物0.05~20重量%；

(C) スルホニル-硫黄、スルホニル-リン、およびスルホニル-ケイ素化合物から成る群から選択した少なくとも1つのスルホニルを含有する化合物0.05~5重量%；および

(D) 少なくとも1つの還元性遷移金属を含有する少なくとも1つの有機又は無機化合物0.05~5重量%、から成る単一パッケージの周囲温度硬化性接着剤組成物。

【請求項15】 オレフィン不飽和単量体がメタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルおよびアクリル酸エチルから成る群から選択され、17~87重量%の量で存在し、酸性化合物がリン酸のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステル、およびリン酸のアクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステルから成る群から選択され、0.1~15重

4

*なくとも1つの重合体材料；

(e) スチレンおよびアクリル酸およびメタクリル酸のアルキル又はヒドロキシアルキルエステルから成る群から選択し、前記エステルがアルキル部分に1~18個の炭素原子を有することを特徴とする少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体の少なくとも1つのホモポリマー又は共重合体；

(f) 次式

量%の量で存在し；スルホニルを含有する化合物がS-フェニルベンゼンチオスルホナート、α-ジフェニルジスルホン、α-ジメチルジスルホン、S、S'-エチレン-p-トルエンチオスルホナート、および1,2-ジチアン-1,1,2,2-тетロオキシド、フェニルスルホニル-ジエトキシホスフィンオキシド、メチルスルホニル-ジメチルホスフィン、メチルスルホニル-ジエチルホスフィンオキシド、メタンスルホニルトリメチルシラン、ベンゼン-スルホニルトリエトキシシラン、メタンスルホニルトリヒドロキシシラン、およびエタンスルホニルエトキシジメトキシシランから成る群から選択され、0.5~2重量%の量で存在し；および遷移金属を含有する化合物が、サッカリン酸第二銅、酢酸第二銅、マレイン酸第二銅、ヘキサ酸第二銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸第一コバルト、およびナフテン酸コバルトから成る群から選択され、0.5~2.5重量%の量で存在し、前記重量%は接着剤組成物の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項14の接着剤組成物。

【請求項16】 オレフィン不飽和単量体がメタクリル酸テトラヒドロフルフリルであり、酸性化合物がリン酸のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル部分エステルであり、スルホニルを含有する化合物がS-フェニルベンゼンチオスルホナートであり、遷移金属を含有する化合物がサッカリン酸第二銅であることを特徴とする請求項15の接着剤組成物。

【請求項17】 さらに、下記の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)および(g)から成る群から選んだ重合体材料から成ることを特徴とする請求項14の接着剤組成物；

(a) 少なくとも2単位の不飽和の存在と遊離イソシアナート基の実質的な不在を特徴とし、少なくとも1つのイソシアナート機能性プレポリマーおよび少なくとも1単位の重合性オレフィン不飽和をもった少なくとも1つのヒドロキシ機能性単量体の少なくとも1つのオレフィン不飽和ウレタン反応生成物；

(b) (1) ブタジエンのホモポリマー；

(4)

特開平4-275380

5

(2) ブタジエンと、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびそれらの混合体から成る群から選択したブタジエンと共重合性の少なくとも1つの単量体との共重合体；

(3) 前記ブタジエンホモポリマーおよび共重合体からなる群から選択し、該ブタジエンホモポリマーおよび共重合体を変性弾性材料の重量を基準にして少なくとも1つの機能性単量体の5重量%以下の微量による共重合によって変性させた変性弾性重合体材料；および

(4) (1)乃至(3)の混合物、から成る群から選択した少なくとも1つのブタジエンを主成分とした弾性重合体材料；

(c) 本質的に、(1)下記の少なくとも1つの基：

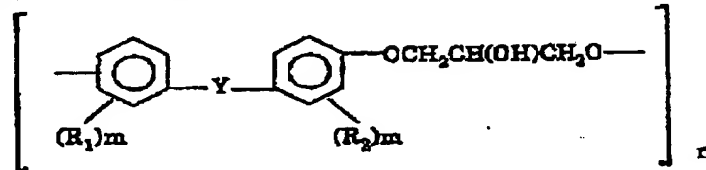


をもった少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体化合物10~98重量%；

(2) 前記(C) (1)の単量体から誘導した少なくとも1つの重合体2~90重量%；

(3) 基(CH₂-CCl=CHCH₂)_n。(式中のnは整数である)を含有する少なくとも1つの重合体であって；前記(C) (2)か(C) (1)の又は(C)

(3)の存在下の(C) (1)の部分重合生成物として*



(式中のYはアルキレン、酸素、チオ、スルホニルおよびカルボキシルから成る群から選択し；R₁およびR₂は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アルキレンシクロアルキル、アリールから成る群から選択し；mは0又は1~4の整数であり、nは10~250である)によって表される反復単位から成る少なくとも1つのフエノキシ樹脂；および

(g) かかる重合体材料の混合物。

【請求項18】 前記オレフィン不飽和ウレタン反応生成物の量が10~90重量%の範囲内にあり；前記ブタジエンを主成分とした弾性重合体材料の量が1~30重量%の範囲内にあり；前記単量体中の重合体シロップの量が2~60重量%の範囲内にあり；前記ポリビニルアルキルエーテル、スチレン-アクリロニトリル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂が5~75重量%の範囲内にあり；前記少なくとも1つのスチレンおよびアクリル酸又は置換アクリル酸のエステルのホモポリマー又は共重合体が2~60重量%の範囲内にあり；前記フエノキシ化合物の量が1~30重量%の範囲内にあり、前記重量%は接着剤組成物の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項17の接着剤組成物。

6

*存在し；(C) (1)および(C) (2)の混合体又は(C) (1)、(C) (2)および(C) (3)の混合体が未重合単量体に溶解又は分散された重合体のシロップであって、該シロップにおける(C) (1)から誘導された(C) (2)の量が(C) (1)、(C) (2)および(C) (3)の全重量を基準にして2~90%の範囲内にあることを特徴とする少なくとも1つの重合体0~30重量%、から成る少なくとも1つの単量体中の重合体シロップ；

10 (d) ポリビニルアルキルエーテル、スチレンアクリロニトリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびそれらの混合物から成る群から選択し、該エーテルのアルキル部分が1~8個の炭素原子を含有することを特徴とする少なくとも1つの重合体材料；

(e) スチレンおよびアクリル酸およびメタクリル酸のアルキル又はヒドロキアルキルエステルから成る群から選択し、前記エステルがアルキル部分に1~18個の炭素原子を有することを特徴とする少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体の少なくとも1つのホモポリマー又は共重合体；

(f) 次式

30 【請求項19】 前記オレフィン不飽和ウレタン反応生成物の量が13~83重量%の範囲内にあり；前記ブタジエンを主成分とした弾性重合体材料の量が7~27重量%の範囲内にあり；前記単量体中の重合体シロップの量が5~60重量%の範囲内にあり；前記ポリビニルアルキルエーテル、スチレン-アクリロニトリル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂が15~75重量%の範囲内にあり；前記少なくとも1つのスチレンおよびアクリル酸又は置換アクリル酸のエステルのホモポリマー又は共重合体が5~60重量%の範囲内にあり；前記フエノキシ化合物の量が5~15重量%の範囲内にあり、前記重量%は接着剤組成物の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項18の接着剤組成物。

40 【請求項20】 さらに、(a) 少なくとも1つのスチレン単量体、アクリル単量体、置換アクリル単量体、オレフィン不飽和非アクリル単量体、又はそれらの混合体の重合又は共重合から得られ、0.1~1.3の範囲内の固有粘度をもった少なくとも1つの重合体材料；

50 (b) 5℃以下の二次ガラス転移温度をもった少なくとも1つの弾性材料；および(c) 少なくとも1つの不飽和ジカルボン酸エステルから成る群から選択した成分か

(5)

特開平4-275380

7

ら成ることを特徴とする請求項17の接着剤組成物。

【請求項21】 さらに、ポリオール、アミンおよびポリアミンからなる群から選択したさらに別の接着剤成分からなることを特徴とする請求項14の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、構造用接着剤組成物に関し、特に環境温度条件下で硬化性であると共にハロゲン化合物を含有する化合物の使用を排除した保存性の良いワンパッケージの構造用アクリル接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】構造用アクリル接着剤は周知の商品であって、金属およびプラスチック材料を接着するために広く使用されている。アクリル接着剤は、典型的に1種以上のオレフィン不飽和反応性単量体および硬化剤の混合体から成り、硬化又は重合付遊離基又はイオン重合機構によって行われる。それらの接着剤は、反応性又は非反応性である。すなわち、それ自身で重合ができる。又は反応性単量体と少なくとも共重合することができ（例えば、反応性単量体の重合から成長する重合体の橋かけ又は該重合体へのグラフト）1種以上の重合体材料を含有することが望ましい。さらに、接着剤は基材への接着性、環境耐性、衝撃強さ、可とう性、耐熱性、等を改善する他の添加物を含むことができる。

【0003】構造用アクリル接着剤の重合（硬化）は、一般に遊離基形成速度を増すための促進剤と共に過酸素化合物のような遊離基発生剤によって開始させることができる。少なくとも1つの基材が金属表面であった場合、鉄、銅、スズ、アルミニウム、銀、およびそれら金属の合金のような少なくともある種の金属は硬化時に触媒作用を示す場合があった、すなわち場合によって必要な反応を損う傾向にあることが長い間認識されてきた。

【0004】金属の触媒作用を利用する研究は沢山ある。例えば、鉄、銅、又はコバルトのレジネートのような触媒塩溶液で非触媒性表面を予備することが提案されている（米国特許第3,658,254号第1欄、第29～52行参照）。そのリーズ（Lees）の特許自体は作用が基材の触媒又は非触媒特性によって影響されないツーパッケージ型の嫌基性アクリル接着剤組成物に関するものである。米国特許第3,880,956号および第3,957,561号においてスコウルチ（Skoulitchi）は金属表面との接触によって活性化される嫌基性アクリル接着剤組成物を開示している。Skoulitchiの米国特許第3,880,956号の組成物は、空気又は酸素を除去して鉄、銅、スズ、アルミニウム、銀、これら金属の合金、カドミウム、クロム、ニッケル、およびクロム酸亜鉛メッキのような金属表面と接触したときに遊離基重合機構によって硬化するジアゾニウム塩触媒を含有する単一パッケージ嫌基性組成物で

8

ある。Skoulitchiの米国特許第3,957,561号は、少なくとも1つのジアゾスルホン化合物およびO-スルホベンズイミドから成る2成分型触媒系を使用し、空気又は酸素を除去して前記Skoulitchiの特許第3,880,956号に記載された活性金属表面と同一の表面と接触するときに遊離基重合機構によって硬化するワンパッケージ型の嫌基性組成物を開示している。一方、米国特許第4,052,244号においてSkoulitchiは、サッカリン酸又はp-トルエンスルホン酸の銅塩の形の銅を使用して、硬化がさもないと基材の組成に左右されないツーパッケージ型の嫌基性接着剤を提供している。別の開発でSkoulitchiは米国特許第4,081,308号に、1つのパッケージにサッカリン酸銅又は可溶性銅塩と共にサッカリンをそして別のパッケージに嫌基性アクリル接着剤組成物の遊離基硬化用触媒剤として α -ヒドロキシスルホン、 α -アミノスルホン又は該スルホンの混合物を使用するツーパッケージ型の接着剤を開示している。その特許における硬化は基材の組成に依存する。

【0005】さらに最近の特許（ダミコ（Damico）の米国特許第4,703,089号、第4,855,001号および関連特許第4,857,131号）は、空気又は酸素を除去又は除去しない場合にある金属の表面と接触したときに外界温度で硬化するワンパッケージのアクリル接着剤を提供している。これらの発明は、接着剤がオレフィン不飽和単量体、重合体材料、ハロゲン化スルホニル、遷移金属および酸性化合物を含有する必要がある。これらのハロゲン化スルホニルを含有する接着剤は多くの用途において極めて有効であるが、ハロゲン化物イオンの存在が腐食を触媒する又は促進する場合があつて、それが接着層の劣化をもたらす。さらに、ハロゲン化スルホニルを含有する接着剤は、ポリオール、アミンおよびポリアミンのようなさらに別の接着剤成分を含有することに関して若干の制限がある、なぜならばこれらのヒドロキシルおよびアミンを含有する化合物がハロゲン化スルホニルと望ましくない反応をすることが知られているからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、空気や酸素の存在に無関係にある種の金属表面と接触したときに外界温度で硬化するワンパッケージ型のアクリル接着剤の要求がある。かかる接着剤には、接着層の腐食および劣化をもたらす、ヒドロキシルおよびアミンを含有する化合物の利用を妨げるハロゲン化物を含有する化合物の使用を排除する必要がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、空気や酸素の存在に関係なく効果的に硬化し、ハロゲン化物を含有する化合物の使用を排除したワンパッケージ型のアクリル接着剤である。本発明は、接着性能を低下させることな

9

く前記アクリル接着剤組成物に利用されたハロゲン化スルホニル化合物の代りにスルホニルを含有する化合物を使用できるという発見に基づく。本接着剤組成物は、ハロゲン化合物を含有する化合物の存在に関係した潜在的欠点がなく、ハロゲン化スルホニルを含有するアクリル接着剤組成物と比較したときに同等以上の性能を示す。

【0008】特に、本発明の単一パッケージ接着剤組成物は(A)少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体、

(B) 少なくとも1つの有機又は無機酸基をもった酸性化合物、以下に定義するスルホニル-硫黄、スルホニル-リンおよびスルホニル-ケイ素化合物から成る群から選んだ少なくとも1つのスルホニルを含有する化合物、および(D) 少なくとも1つの還元性遷移金属〔該金属はd副殻に原子価電子を有し、元素の周期表のIb、IIb、IIIb、IVb、V、VIb、VIIb、又はVIII族の元素から選択する、そして銅、亜鉛、鉄、コバルトおよびニッケルが望ましく、特に銅が望ましい、そして該金属は最高の酸化状態にあることが最適である。〕を含有する少なくとも1つの有機又は無機化合物、の混和物から成り；前記オレフィン不飽和単量体の量は約10~90、望ましくは約17~87重量%の範囲内にあり、前記酸性化合物の量は約0.02~20、望ましくは約0.1~15重量%の範囲内にあり、前記スルホニルを含有する化合物の量は約0.05~5、望ましくは約0.5~2重量%の範囲内にあり、前記遷移金属化合物の量は約0.05~5、望ましくは約0.05~2.5、望ましくは0.5~2.5重量%の範囲内にあり、前記重量%は接着剤組成物の全重量を基準にしている。

【0009】本発明の接着剤組成物は、任意に、用途によっては付加的な可とう性およびタフネスを提供する1種以上の高分子材料を含有することができる。かかるさらに別の高分子材料は：

(a) 少なくとも2単位のアクリル不飽和の存在と遊離イソシアナート基の実質的な不在を特徴とし、少なくとも1つのイソシアナート機能性プレポリマーおよび少なくとも1単位の重合性オレフィン不飽和をもった少なくとも1つのヒドロキシ機能性単量体の少なくとも1つのオレフィン不飽和ウレタン反応生成物；

(b) (1) ブタジエンのホモポリマー；

(2) ブタジエンと、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびそれらの混合物から成る群から選択したブタジエンと共重合性の少なくとも1つの単量体との共重合体；

(6)

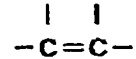
特開平4-275380

10

* (3) 前記ブタジエンホモポリマーおよび共重合体からなる群から選択し、該ブタジエンホモポリマーおよび共重合体を変性弾性材料の重量を基準にして少なくとも1つの機能性単量体の5重量%以下の微量による共重合によって変性させた変性弾性重合体材料；および

(4) (1) 乃至 (3) の混合物、から成る群から選択した少なくとも1つのブタジエンを主成分とした弾性重合体材料；

(c) 本質的に、(1) 下記の少なくとも1つの基：



をもった少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体化合物10~98重量%；

(2) 前記(C) (1) の単量体から誘導した少なくとも1つの重合体2~90重量%；

(3) 基 $(CH_2 - CCl = CHCH_2)_n$ 。〔式中のnは整数である〕を含有する少なくとも1つの重合体であって；前記(C) (2) か (C) (1) の又は(C) (3) の存在下の(C) (1) の部分重合生成物として存在し；(C) (1) および(C) (2) の混合物又は(C) (1)、(C) (2) および(C) (3) の混合物が未重合単量体に溶解又は分散された重合体のシロップであって、該シロップにおける(C) (1)

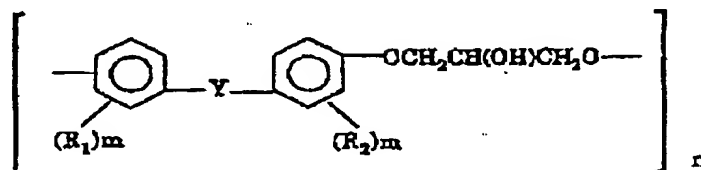
から誘導された(C) (2) の量が(C) (1)、(C) (2) および(C) (3) の全重量を基準にして2~90%の範囲内にあることを特徴とする少なくとも1つの重合体0~30重量%、から成る少なくとも1つの単量体中の重合体シロップ；

(d) ポリビニルアルキルエーテル、スチレンアクリロニトリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびそれらの混合物から成る群から選択し、該エーテルのアルキル部分が1~8個の炭素原子を含有することを特徴とする少なくとも1つの重合体材料；

(e) スチレンおよびアクリル酸およびメタクリル酸のアルキル又はヒドロキシアルキルエステルから成る群から選択し、前記エステルがアルキル部分に1~18個の炭素原子を有することを特徴とする少なくとも1つのオレフィン不飽和単量体の少なくとも1つのホモポリマー又は共重合体； (f) 次式

【0010】

【式1】



〔式中のYはアルキレン、酸素、チオ、スルホニルおよびカルボキシルから成る群から選択し；R₁ およびR₂ ；

(7)

特開平4-275380

12

11

は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アルキレンシクロアルキル、アリールから成る群から選択し；mは0又は1～4の整数であり、nは10～250である）によって表される反復単位から成る少なくとも1つのフェノキシ樹脂；および

(g) かかる重合体材料の混合物、からなる群から選択することができる。

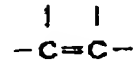
【0011】本発明の接着剤組成物は、任意に、少なくとも1つのスチレン単量体、アクリル単量体、置換アクリル単量体、オレフィン不飽和な非アクリル単量体、又はそれらの混合物の重合又は共重合から得られ、約0.1～1.3の固有粘度を有する少なくとも1つの重合体材料を接着剤組成物の全重量を基準にして約60重量%以下、望ましくは約30重量%以下；約5℃以下の二次ガラス遷移温度をもった少なくとも1つの弾性材料を接着剤組成物を基準にして約40重量%以下、望ましくは約30重量%以下；および少なくとも1つの不飽和ジカルボン酸エステルを接着剤組成物の全重量を基準にして約10重量%以下を含有することができる。

【0012】

【実施例】本発明によれば、金属表面を効果的に接着するために使用される接着剤組成物が提供される。該接着剤は、亜鉛、銅、カドミウム、鉄、スズ、アルミニウム、銀、クロム、該金属の合金、亜鉛メッキ鋼のような該金属の金属被膜やメッキと優れた接着特性および耐候性および耐候性を示す。これらの金属、合金および金属メッキの表面は、便宜的に「活性表面」と呼ぶことができるが、この用語は前記金属物質に限定するものでないことを理解されたい。

【0013】本発明に従って調製された接着剤組成物は、ねじ部品のねじ部に塗布してそのフラスナとそのねじ受入れ部材間、例えば、ボルトとナットの緊密な結合を形成するねじ締め止め材料として有用である。本発明に従って調製されて別の接着剤化合物は、亜鉛メッキ鋼板の亜鉛メッキ鋼板への接着が必要な建築用パネルの建設並びに別の構造用部材への亜鉛メッキ鋼板の接着に有用である。構造用接着剤の使用は、目ざわりな溶接マーク、露出したねじ部品、露出リベット、等を省く。構造用接着材は他の機械的フラスナの部分的な代用になる。例えば、外部パネルをリベット、ねじ部品、溶接、等のような露出フラスナによってフレーム部材や他のパネル部材へ固定する輸送産業の場合である。多数の溶接部、リベット又はねじ部品を省くことができ、そしてそれらの機能を本発明による適当な信頼性のある構造用接着剤によって果たすことができる。

【0014】本発明の接着剤組成物の成分(A)に使用するのに適当な単量体液体のオレフィン不飽和化合物は次の少なくとも1つの基の存在を特徴とする：



オレフィン不飽和基はビニル基が望ましく、それが末端にくるのがさらに望ましい、そしてアクリル単量体および置換アクリル単量体が望ましい。アクリル又は置換アクリル基を含有しないオレフィン不飽和単量体を使用するときには、接着剤組成物の全重量を基準にして約50以下、望ましくは約25重量%以下の量で使用する必要がある。限定ではないが代表的なオレフィン不飽和単量体はメタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、メタリル酸、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ビニルスチレン、酢酸ビニル、クロロスチレン、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、塩化ビニリデン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、メチルスチレンおよびn-ブチルスチレンを含む、そしてメタクリル酸テトラヒドロフルフリルが現在のところ望ましい。

【0015】本発明の実施に必須である成分(B)の酸性化合物は少なくとも1つの酸基をもった有機又は無機酸の実質的に全てを含む、そしてかかる酸の有機部分エステルを含む。それらの酸性化合物はブロンステズ酸の性質を帯びている、すなわちプロトンを与えることができる化合物である。適当な酸性化合物は望ましくは約6以下、最適には約1.0～5.0の範囲内のpKaを有する。酸性化合物は、組成物全体に酸を均一分散させるのを促進するために本発明の接着剤組成物にかなり可溶性である必要がある。酸性化合物の選択は被接着基材、並びに必要な接着剤性能の関数であって、特に特定の最終用途に設計された接着剤組成物の調製にはかなりの寛容度がある。例えば鉄金属およびその合金の接着には有機酸、並びに該酸の有機部分エステルが望ましいが、有機酸を含有する接着剤（亜鉛メッキ鋼のような非鉄金属の接着に有用である）も調製することができる。一般的な場合には、少なくとも1つの酸基と少なくとも1つのオレフィン不飽和部分の両方を含有する酸化合物が望ましい。

【0016】本発明の実施用に適当な代表的酸性化合物は、リン酸の2-ヒドロキシエチルメタクリレート部分エステル、リン酸の2-ヒドロキシエチルアクリレート部分エステル、リン酸、ベンゼンスルホン酸、亜リン酸、硫酸、亜硫酸、2-エチルヘキソ酸、ギ酸、酢酸、酪酸、ヘキサ酸、ナフテン酸、ラウリン酸、リノール酸、吉草酸、トルエンスルホン酸、ニトロトルエンスルホン酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フェニル酢酸、スルホサッカリン酸、ナフタレンジスルホン酸、アセト酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、アミノベンゼンスルホン酸、マレイン酸、マロン酸、フタル酸、スベ

13

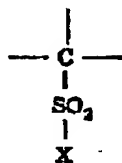
リン酸、コハク酸、およびビニル酢酸を含む。そしてリン酸の2-ヒドロキシエチルメタクリレート部分エステルおよびリン酸の2-ヒドロキシエチルアクリレート部分エステルが望ましい。

【0017】一般的な場合に、強酸並びに大量の酸は接着剤組成物の硬化速度を高める傾向にある。強酸、例えば、約1以下のpKa値を有するものの大量使用は腐食の問題をもたらす、多分キレート形成によって接着剤を不活性にさせる傾向にある。所定の酸の大量使用も接着強さを下げる傾向にあるが、かかる接着強さの低下は酸性化合物が1つ以上の重合性オレフィン不飽和基を含む場合程大きくない。従って許容できる妥協特性を得るために、酸および酸の量を選ぶのにある程度の実験が必要である。一般に、酸性化合物は接着剤組成物の全重量を基準にして約0.05~20、望ましくは約0.1~15重量%の範囲内の量で使用することが望ましい。酸が重合性部分を含まない場合には、酸の量は約0.05~5重量%の範囲内が望ましい。

【0018】本発明に利用できる成分(C)のスルホンル含有する化合物の境界は広範囲の研究によって決定された。特に、本発明に有用なスルホンル含有する化合物はスルホンル-硫黄、スルホンル-リンおよびスルホンル-ケイ素の化合物から成る群から選択できることがわかった。本スルホンル含有する化合物は一般に次の構造をもった少なくとも1つのスルホンル基(式中のXは以後スルホンル含有する化合物の各タイプに関して定義される)を含有する少なくとも1つの化合物からなる：

【0019】

【式2】



本発明のスルホンル-硫黄化合物は、XがSR'、S(O)R'、又はSO₂R' (R'は本質的に全ての有機又は無機部分)であるところの上記構造によって表される。R'は水素；メチル、エチル又はプロピルのような低級アルキル；フェニル；フェニルメチル；又はナトリウム、カリウム又は亜鉛のようなイオンが望ましい。R'はメチル又はフェニルが最適である。本スルホンル-硫黄化合物のXの特定例は、-SH、-S-Na⁺、-SCH₃、-SC₂H₅、-SC₆H₅、-SC₆H₅CH₃；-S(O)H、-S(O)-Na⁺、-S(O)CH₃、-S(O)C₂H₅、-S(O)C₆H₅、-S(O)C₆H₅CH₃；-SO₂H、-SO₂Na⁺、SO₂CH₃、-SO₂C₂H₅、-SO₂C₆H₅、および-SO₂C₆H₅C

(8)
(8)

特開平4-275380

14

H₃を含む。

【0020】代表者なスルホンル-硫黄化合物はS-フェニルベンゼンチオスルホナート(ジフェニルジスルフィド-S、S-ジオキシド)；α-ジフェニルジスルホン(ジフェニルジスルフィド-S、S、S'、S'-テトロキシド)；α-ジメチルジスルホン(ジメチルジスルフィド-S、S、S'-S'-テトロキシド)；S、S'-エチレン-p-トルエンチオスルホナート；1,2-ジチアン-1,1,2,2-テトロキシド；p-トリルジスルフィド-p-トリルエンスルホン(ジ-p-トリルジスルフィド-S、S、S'-トリオキシド)；1,2-ジチオレン-1,1,2,2-テトロキシド；1,2-ジチアン-1,1,2-トリオキシド；メタンチオスルホン酸、メタンチオスルホン酸ナトリウム；無水ベンゼンチオスルホン酸を含み、この中でS-フェニルベンゼンチオスルホナートおよびα-ジフェニルジスルホンが望ましいスルホンル-硫黄化合物である。

【0021】本発明のスルホンル-リン化合物はXがP(R'')、又はP(O)(R'')、(R''は本質的に全ての有機又は無機部分である)前記構造に表される。R''は独立に水素；メチル、エチル又はプロピルのような低級アルキル；メトキシ、エトキシ又はプロポキシのような低級アルコキシ；又はフェニルであることが望ましい。R''はエトキシが望ましい。スルホンル-リン化合物のXの特定例は-P(CH₃)₂、-P(H)(CH₃)₂、-P(C₂H₅)₂、-P(OCH₃)₂、-P(OC₂H₅)₂、-P(CH₃)(OC₂H₅)、-P(C₆H₅)OCH₃、-P(O)(CH₃)₂、-P(O)(H)(CH₃)₂、-P(O)(H)₂、-P(O)(OH)₂、-P(O)(C₂H₅)₂、-P(O)(OCH₃)₂、-P(O)(OC₂H₅)₂、-P(O)(CH₃)(OC₂H₅)、および-P(O)(C₆H₅)OCH₃を含む。

【0022】代表的なスルホンル-リン化合物はフェニルスルホンルジエトキシホスフィンオキシド、メチルスルホンルジメチルホスフィン、メチルスルホンルジエチルホスフィンオキシドを含むが、フェニルスルホンルジエトキシホスフィンオキシドが望ましい。

【0023】本発明のスルホンル-ケイ素化合物は、XがSi(R''')、(R'''は本質的に全ての有機又は無機部分である)である前記構造によって表される。

【0024】R'''は独立にメチル、エチル又はプロピルのような低級アルキル；ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ又はプロポキシのような低級アルコキシ；フェニル；オキシナトリウム又はオシカリウムのようなオキシ塩が望ましい。R'''はメチルが最適である。スルホンル-ケイ素化合物のXの特定例はSi(C₂H₅)₃、-Si(C₂H₅)₃、-Si(C₆H₅)

特開平4-275380

(9)

16

15

、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{O}-\text{N}^+\text{R})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、および $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ を含む。代表的なスルホニル-ケイ素化合物はメタンスルホニルトリメチルシラン、ベンゼンスルホニルトリエトキシシラン、メタンスルホニルトリヒドロキシシランおよびエタンスルホニルトリエトキシジメトキシシランを含み、メタンスルホニルトリメチルシランが望ましい。

【0025】 R' 、 R'' および $\text{R}'\text{'}$ はそれぞれのスルホニル-硫黄、スルホニル-リンおよびスルホニル-ケイ素化合物に対する選択に関して前記の如く定義したが、 R' 、 R'' および $\text{R}'\text{'}$ は一般に典型的に1~24個の炭素原子を含有する置換又は非置換アルキル基；又は典型的に6~30個の炭素原子をもった置換又は非置換アリール基にすることができる。有機 R' 、 R'' および $\text{R}'\text{'}$ 基はポリオレフィンやポリウレタンのような高分子材料にすることもできる。無機 R' 、 R'' および $\text{R}'\text{'}$ 基は H 、 OH 、 SH 、 NH_2 、 SiOH 、 Cl および Na^+ 、 Mg^{++} 、 Ni^{++} および Al^{+++} のような金属イオンを含む。

【0026】本発明のスルホニル含有化合物は典型的に接着剤組成物の全重量を基準にして約0.05~5、望ましくは約0.2~2重量%で使用される。スルホニル含有化合物は技術的に既知であって、当業者が入手できる化学文献に記載されている方法によって調製することができる。

【0027】少なくとも1つのスルホニル基を含有する化合物および酸性化合物と本質的に同様に、成分(D)の少なくとも1つの遷移金属を含有する化合物がある。ここで用いる遷移金属とはそれらの原子価電子を「d」副殻に有する金属である。かかる金属は元素周期表の第Ib~VIIb族および第VIII族に見られる。望ましい金属は銅、亜鉛、コバルト、バナジウム、鉄およびマンガンである。遷移金属を含有する無機化合物は遷移金属の臭化物、塩化物、リン酸塩、硫酸塩、硫化物および酸化物のような金属塩として使用される。同様に、遷移金属を含有する有機化合物は有機モノカルボン酸および有機ポリカルボン酸の遷移金属塩；および酢酸第二銅、マレイン酸第二銅、ヘキサソ酸第二銅、ナフタレン酸鉄、ナフタレン酸第二コバルトおよびナフタレン酸第二コバルトのようなモノ-およびポリ-ヒドロキシ化合物として使用される。特に望ましい有機誘導体は好適なサッカリン酸第二銅のような遷移金属を含有するスルファミドおよびスルホナミド化合物である。これは適当な有機および無機塩類の部分的リストに過ぎないが、他の有用な塩類は当業者には明白である。遷移金属化合物は、本発明の接着剤組成物に接着剤組成物の全重量を基準にして約0.05~5、望ましくは約0.2~2.5重量%の範囲内で使用される。

【0028】遷移金属含有有機化合物は典型的に本発明の接着剤組成物により可溶性であって、それらは望ましい化合物である。遷移金属化合物は有機又は無機であること接着剤組成物自体に、又は望ましくは接着剤組成物と相容性である不活性溶媒にある程度で可溶性であることが重要である。使用可能な少なくともいくつかの遷移金属化合物の溶解度は限定されているために、化合物を接着剤又は不活性溶媒に溶解させて不溶性物質を濾過して除去することが有利である。

10 【0029】本発明の実施に任意使用されるオレフィン不飽和ウレタン反応生成物を生成するために使用されるイソシアナート-機能性プレポリマーは周知である。典型的に、かかるプレポリマーは、少なくとも、2つの遊離イソシアナート基を有するポリイソシアナート化合物と、少なくとも2つのヒドロキシ基を有する単量体又は重合体のポリオールおよび該ポリオールの混合物との付加物又は縮合生成物である。ポリイソシアナートとポリオール間の反応は過剰量のポリイソシアナートを用いて行って、反応生成物が少なくとも2個の非反応イソシアナート基を含有するのを保証する。

20 【0030】本発明に使用されイソシアナート機能性プレポリマーの調製に有用なポリオールは約300~3000の平均分子量を有する。他適当なポリオールは、ポリエチレングリコールのようなポリアルキレングリコール；エチレンオキシドとトリメチロールプロバンのようなポリオールを生成物に非反応ヒドロキシ基を提供する割合で付加重合させることによって得られるようなポリエーテルポリオール；ポリ(ブタジエン/ステレン)ポリオールおよびポリ(ブタジエン)ポリオールのような約5℃以下の二次ガラス転移温度を示す有機を示す有機ヒドロキシル化エラストマー；ジエチレングリコール、トリメチロールプロバンの如きポリオール；又は1,4-ブタンジオールをフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、又はコハク酸のようなポリカルボン酸と生成物に非反応ヒドロキシ基を提供する割合で重合させることによって調製されるようなポリエステルポリオール；ひまし油、モノリシノレイン酸グリセロール、吹込あまに油および吹込大豆油のようなヒドロキシル化脂肪酸のグリセリドエステル；およびカプロラク톤のようなラク톤の重合によって調製されるようなポリエステルポリオールを含む。ポリオールと反応して本発明に任意に使用されるイソシアナート機能性プレポリマーを生成するポリイソシアナートは、脂肪酸、脂環式および芳香族化合物を含む全ての単量体、すなわち少なくとも2個の遊離イソシアナート基をもった非重合体のイソシアナート化合物にすることができる。代表的なポリイソシアナートは2,4-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、m-およびp-フェニレンジイソシアナート、ポリメチレンポリ(フェニルイソシアナ

特開平4-275380

17

(10)
(10)

18

ート)、ヘキサメチレンジイソシアナート、4, 4' メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、および他の脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアナート、該ポリイソシアナートの混合物を含む。一般に、脂環式および芳香族ポリイソシアナートが望ましい。

【0031】イソシアナート機能性プレポリマーにオレフィン不飽和を導入するために使用できるヒドロキシル機能性化合物は、限定ではないがアクリル酸ヒドロキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアリルアルコールを含む。

【0032】本発明の実施での任意使用に適切なブタジエンを主成分とした弾性重合体材料も周知であって、ブタジエン又はそのハロゲン化類似体から誘導され、外界温度以下、望ましくは約5℃以下のガラス転移温度をもったエラストマーにすることができる。適当なエラストマーはブタジエンホモポリマー、ブタジエンとスチレンアクリロニトリルおよびメタクリルロニトリルとの共重合体、およびアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、スチレンおよびメタクリル酸メチルのような微量の機能性モノマーを共重合させることによって変性されたホモポリマーおよび共重合体を含む。

【0033】本発明用に適当な単量体中の重合体シロップ、並びにそれらの調製法は技術的に周知である。少なくとも1つのオレフィン不飽和基を含有する前駆物質の液体単量体化合物を含む代表的なシロップおよびそれらの調製法は米国特許第3, 333, 025号、第3, 725, 504号および第3, 873, 640号に開示されている。要約すると、かかるシロップは、本質的に少なくとも1つの重合性液体オレフィン不飽和化合物および使用するときの基 $(CH_2 - CCl = CHCH_2)_n$ を含有する重合体からなる出発材料を約40℃において真空中で短時間脱気し、次にその混合物を不活性ガス雰囲気下で約75℃に加熱することによって調製される。触媒、例えば過酸化ベンゾイル又はアゾジイソ酪酸ジニ *

*トリルのような遊離基を発生する触媒を次に望ましくは溶液の形で添加する。添加する触媒の量は、必要な粘度に達するときに完全に消費される量である。その反応の完了時に、重合体中の重合体シロップを冷却する。それらのシロップは20℃において約500~1, 000, 000 mPaの範囲内の粘度を有することが望ましい。

【0034】基 $(CH_2 = CCl - CHCH_2)_n$ [n は整数である]を含有する重合体は、2-クロロ-1, 3-ブタジエンの重合によって生成されるネオプレンの名前で技術的に周知である。

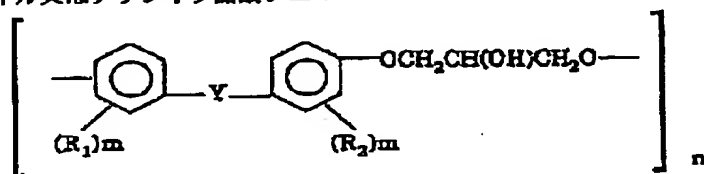
【0035】ここで記載されている接着剤組成物用に適当なポリビニルアルキルエーテルは技術的に周知である。かかるエーテルは前記アルキル部分に1~8個の炭素原子を含むことが望ましい。同様に、本発明用に適当であるスチレン-アクリロニトリル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂は周知である。

【0036】本発明に使用されるフェノキシ樹脂は、強塩基を使用してジフェノールとエピクロロヒドリンの反応から調製される。適当なジフェノール単量体は4, 4'-イソプロピルイデンジフェノール(ビスフェノールA)から誘導される全てのものである。また、フェノキシ樹脂はジフェノールおよびジフェノールのジグリシルエーテルの重合によって調製される。フェノキシ樹脂およびそれらの調製法は技術的に周知であって、さらに刊行物(The Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol. 10, p111 (1969))に記載されている。

【0037】フェノキシ樹脂は、例えばユニオンカーバイド社(Unicon Carbide Co.)より入手できる商品、PKHJであり、次の化学構造を有する:

【0038】

【式3】



本発明用に適当な約0.1~1.3の固有粘度をもった重合体材料は、1つ以上のアクリルおよび非アクリル単量体および混合物の重合によって得られる。重合体材料は、例えばポリ(メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/エチルメタクリレート)(90/5/5%);ポリ(n-ブチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート)(50/50%);ポリ(n-ブチルメタクリレート)およびポリ(エチルメタクリレート)を含む。粘度は前記範囲の中間の値が望ましい。かかる固

有粘度をもった重合体材料の使用は1, 3-ブタジエンのホモポリマーおよび共重合体を含有するアクリル接着剤に特に有用である。

【0039】約5℃以下の2次ガラス転移温度をもった弾性高分子材料は接着層の室温可とう性の改良に有効である。かかるエラストマーの特に望ましいものは、ポリクロロブレンゴム;ポリブタジエンゴム;アクリロニトリル-ブタジエン、カルボキシル化アクリロニトリル-ブタジエンおよびスチレン-ブタジエンゴムのようなブ

(44)

特開平4-275380

19

タジエン共重合体ゴム；ポリ（アクリル酸エチル）およびポリ（エチルアクリレートハロゲン化ビニルエーテルアクリル酸）ゴム；およびかかるエチレンビニルアセートゴムのようなエチレン共重合体である。かかる材料は、例えばビー・エフ・グッドリッチ（B. F. Goodrich Company）から入手できるブタジエンとアクリロニトリルの共重合体である商品「HYCAR 1072」である。適当な分子量、粘度特性および接着剤の他の成分との相容性のような特定接着剤の特性の要件を除いてエラストマーの本質に低ガラス遷移温度以外の制限はないから、約5℃以下のガラス遷移温度をもつ他の弾性重合体も使用することができる。かかる弾性重合体材料は少なくとも1つのオレフィン不飽和ポリウレタンからなるアクリル接着剤に取り入れたとき特に有利である。

【0040】前記任意の材料を使用するときには以下に開示する量で使用される。前記オレフィン不飽和ウレタン反応生成物の量は約10～90、望ましくは約13～83重量%の範囲内であり；前記ブタジエンを主成分とした弾性重合体材料の量は約1～30、望ましくは約7～27重量%の範囲内であり；前記単量体中の重合体シロップの量は約2～60、望ましくは約5～60重量%の範囲内であり；前記ポリビニルアルキルエーテル、スチレン-アクリロニトリル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂の量は約5～75、望ましくは約15～75重量%の範囲内であり；少なくとも1つのスチレンおよびアルキルのホモポリマー又は共重合体又はアクリル酸又は置換アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルの量は約2～60、望ましくは約5～60重量%の範囲内であり、前記フエノキシ化合物の量は約1～30、望ましくは約5～15重量%の範囲内である、但し前記重量%は接着剤組成物の全重量を基準にしている。

【0041】さらに別の任意成分は、取扱および塗布のために組成物を増粘させる無機充てん材を含む。無機充てん材は、例えば二酸化チタン、シリカ、発煙シリカ、酸化鉛、タルク、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよびそれらの混合物を含む。これらの充てん材は、任意に本発明の接着剤組成物の約0.1～50重量%、望ましくは約5～40重量%から成る。好適な増粘剤は接着剤組成物の約0.2～10.0重量%からなる発煙シリカである。必要ならば、顔料も添加できる。

【0042】接着剤組成物は、組成物の保存性を改善するためにハイドロキノン、ベンゾキノン、 α -ブチルカテコールのような安定剤および他の周知安定剤を約0～0.5重量%の範囲内の濃度で含有できる。

【0043】本発明の接着剤の重要な利点は、接着剤の性能に悪影響を与えることなくポリオール、アミンおよびポリアミンのようなさらに別の接着剤成分を収容することである。用途によって本接着剤組成物との併用が望ましいかかる接 剤成分は、例えばアミノ安息香酸、

20

ドデシルアミン、アミンを末端基とするブタジエン-ニトリルゴム、1,6-ジアミノヘキサン、ドデカノールおよびポリ（ビニルアルコール）である。本接着剤組成物に使用する場合はかかるさらに別の接着剤成分は、接着剤組成物の全重量の約0.1～25、望ましくは約0.5～5重量%の範囲内で使用される。

【0044】本発明の接着剤組成物は従来の混合装置を使用して成分を混合し均一な混合物を得ることによって容易に調製される。

10 【0045】接着剤塗膜ははけ塗、ロール塗、吹付け、点在塗、ナイフ塗、等によつて1つの基材（又は下地）に塗布されるが、両方の基材に約1.52mm（60mil）を越えない厚さに塗布することが望ましい。2つの基材の相対移動の恐れのある取付の場合には基材は硬化中固くクランプされる。例えば、金属表面をするために、接着量の接着剤組成物を片面に、望ましくは両面に塗布し、それらの面をそれらの間の接着剤組成物に直面させる。接着剤は最高の結果を得るためには約1.52mm以下の厚さにする必要がある。表面の平滑性およびそれらの間隙（例えば、ナットとボルトの場合）が最高接着に必要な膜厚を決める。2つの金属表面と挿入される組成物は前記接着組成物が前記表面を結合するのに十分硬化するまで係合維持される。取扱い強度を得るための典型的な硬化時間は約30分～4時間の範囲である。最終の接着特性は約24時間後に得られる。

20 【0046】本発明の接着剤は金属表面の接着用が望ましいが、本発明の接着剤組成物は接着剤を受けることができる全ての表面又は基材への接着剤、プライマー又は塗料として塗布することができる。本発明の接着剤での接着剤に望ましい金属は亜鉛、銅、カドミウム、鉄、スズ、アルミニウム、錫、クロム、かかる金属の合金、および金属被膜又は亜鉛メッキ鋼のようなかかる金属のメッキを含む。次の実施例は説明のためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0047】例1～例5

亜鉛メッキ鋼板で試験した組成物

表1に示した成分および量を従来の方法で混合することによって5種類の典型的な接着剤組成物（例1～例5）を調製する。表1は24時間後の表面-表面結合の重ねせん断強さも示す。重ねせん断試験は、約0.25mmの厚さと約2.54×7.62cmの表面積をもった2枚の亜鉛メッキ鋼板クーパーンを使用して行う。それらのクーパーンは1.27cmの間隔で重ねて、それぞれの表面に接着剤組成物の塗膜を塗布する。接着剤層の厚さはジョイント内にガラスビーズを使用して0.25mmに維持する。それらの表面は手で一緒に押して、重ねせん断試験前に24時間放置させる（締め付け圧力をかけることなく）。重ねせん断試験は接着層の破壊に必要な張力を決定する。

50 【0048】例1の α -ジフェニルジスルホン

(12)

特開平4-275380

21

22

アール刊行物 (G. C. Denzer et al., Journal of Organic Chemistry, 1966, Vol. 31, p. 3418) に開示の方法に従って調製する。例2の α -ジメチル- β -ジスルホンフルンガの刊行物 (L. P. Farnag and J. L. Kice, Journal of American Chemical Society, 1981, Vol. 103, p. 1137) に開示の方法によって調製する。例3のS-フェニルベンゼンチオスルホナートはフルカ・ケミエ・エー・ジー (Fluka Chemie AG) によって供給される。例4の*

* S, S-エチレン-p-トルエンチオスルホナートはアルドリッチ・ケミカル・カンパニー・インク (Aldrich Chemical Company Inc.) によって供給される。例5の1, 2-ジチアン-1, 1, 2-テトロキシドはフィールドらの刊行物 (L. Field and R. B. Barbee, Journal of Organic Chemistry, 1969, Vol. 34, No. 1, p. 36) に開示の方法によって調製する。

【表1】

表 1
高純度マキ樹脂で試験した接着剤組成物

接着剤成分	1	2	3	4	5
メタクリル酸テトラヒドロフルフリル	8	8	8	8	8
材料 A	34	34	34	34	34
材料 B	15	15	15	15	15
材料 C	9	9	9	9	9
4-アミノ安息香酸	0.45	—	—	—	—
α -ジメチル- β -ジスルホンフルンガ	—	0.9	—	—	—
S-フェニルベンゼンチオスルホナート	—	—	0.45	—	—
S, S'-エチレン-p-トルエンチオスルホナート	—	—	—	0.3	—
1, 2-ジチアン-1, 1, 2-テトロキシド	—	—	—	—	0.8
アクリロニトリル	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
HEMA リン酸塩*	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
ベンゾキノ	0.02	0.02	0.02	0.02	0.22
二酸化チタン	9	9	9	9	9
タルタ	20	20	20	20	20
炭素シリカ	2	2	2	2	2
24時間重ねせん断試験結果 (kg/cm ²)	123	117.6	127.4	91	49

* HEMAリン酸塩はリン酸の2-ヒドロキシエチルメタクリレート部分エステルである

表1に挙げた材料の材料Aは、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル中にPKHJフェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド社の商品名) 24重量%から成る単量体シロップ中の重合体であり；材料Bは、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル中にアクリロニトリルとブタジエンのカルボキシル化共重合体 [B. F. グッドリッチ社の商品名「HYCAR 1072」] 24重量%からなる単量体シロップ中の重合体であり；材料Cは、トルエンジイソシアナートとポリ (テトラメチレンエーテル) グリコールの反応生成物から得られるウレタンポリマー (デュポン社の商品名「TERATHANE 1000」) である。そのウレタンポリマーはその末端にメタクリル酸ヒドロキシエチル

を付加し、平均分子量4000を有する。

【0049】49~123 kg/cm² (700~1760 psi) の範囲内の重ねせん断試験結果は、本発明の接着剤組成物がかなりの接着性能を示すことを示す。

【0050】例6~例7

アミンを含有する配合物

例3 (スルホニルを含有する化合物としてS-フェニルベンゼンチオスルホナートを使用) からの接着剤組成物をさらに別の成分として4-アミノ安息香酸0.65部又はドデシルアミン0.75部と混合する。これらの組成物を例1のように試験して、次の結果を得た：

【表2】

例	接着剤組成物	重ねせん断強度 (24時間硬化後の kg/cm ²)
6.	例3+4-アミノ安息香酸	83
7.	例3+ドデシルアミン	36

(13)
(13)

特開平4-275380

23

例6と例7は本発明の接着剤組成物の著しい配合可とう性を示す。実施例3に4-安息香酸やドデシルアミン酸のようなアミン添加物の添加は接着剤を無用にしない、そして4-安息香酸の場合にだけ接着性能に少しの影響を及ぼす。しかしながら、ハロゲン化スルホンルを含有する接着剤組成物へのかかるアミン添加物の添加は、ハ

24

ロゲン化物の化合物とアミン添加物間の望ましくない反応のために接着剤を全く無用にする。従って、本発明の接着剤は、アミン添加物のような付加的成分の含有に関してハロゲン化スルホンルを含有する化合物よりも著しく広い寛容度を有する。